

(H)

03-050259

(51)Int.Cl.

C08L 71/12
B32B 15/08
C08L 71/12
// C08G 65/48

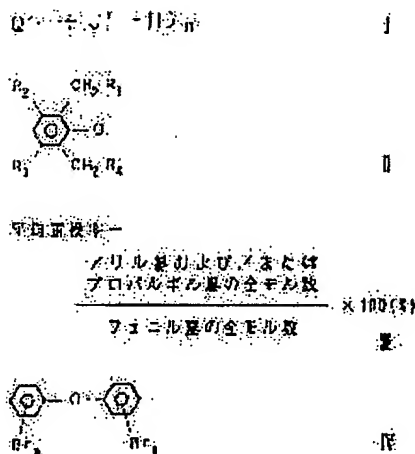
(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(72)Inventor : KATAYOSE TERUO
ODA HIROHARU

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a flame-retardant composite material excellent in the film-forming properties and storage stability and suitable as a material for a low-permittivity printed circuit board by combining a specific curable, flame-retardant polyphenylene ether resin compsn. with a substrate material.

CONSTITUTION: A curable flame-retardant resin compsn. is obtd. by mixing 98-40 pts.wt. curable polyphenylene ether resin (A) of formula I (wherein (m) is 1 or 2; J' is formula II; R1 to R4 are each H, allyl, etc.; and Q' is H, a residue of a dihydric phenol compd. having phenolic hydroxyl groups and a group inactive to polymn., etc.) having a mean substitution rate defined by formula III of 0.1-100 mol%, 2-60 pts.wt. triallyl (iso) cyanate (B), 1-50 pts.wt. brominated flame retardant (C) of formula IV (wherein (m) and (n) are each 1-5; and $4 \leq (m+n) \leq 9$), and 0.1-50 pts.wt. antimony flame retardant (D), A and B totalling 100 pts.wt. The obtd. resin compsn. is combined with a substrate material to produce a flame-retardant composite material.



[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平6-92534

(24) (44) 公告日 平成6年(1994)11月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/12	L Q N	9167-4 J		
B 3 2 B 15/08	J			
C 0 8 F 299/00	M R S	7442-4 J		
C 0 8 K 3/10				
5/03				

請求項の数 3 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平1-182644

(22) 出願日 平成1年(1989)7月17日

(65) 公開番号 特開平3-50259

(43) 公開日 平成3年(1991)3月4日

(71) 出願人 999999999

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 片寄 照雄

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 小田 弘治

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 野崎 鎮也

審査官 橋本 榮和

(54) 【発明の名称】 新しい難燃化複合材料

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硬化性難燃化樹脂組成物と基材とから成る難燃化複合材料であって、該硬化性難燃化樹脂組成物が、

(a) 下記一般式(I) から実質的に構成される硬化性*

平均置換率＝

アリル基および／または
プロパルギル基の全モル数

フェニル基の全モル数

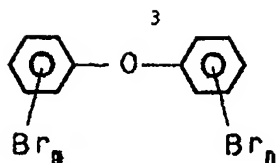
2

* ポリフェニレンエーテル樹脂であって、次式で定義されるアリル基および／またはプロパルギル基の平均置換率が0.1モル%以上100モル%以下である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂、

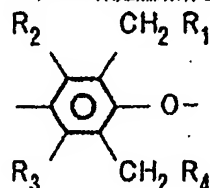
× 100 (%)

(b) トリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリアリルシアヌレート、

(c) 次式で表わされる臭素系難燃剤



(式中、 m, n は1~5の整数であり、 $4 \leq m+n \leq 9$ である)、および(d)アンチモン系難燃助剤を含有して*



(ここで、 R_1, R_2, R_3 および R_4 は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは水素以外であり、かつ $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なってもよい。)

で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル鎖であり、 m が1のとき Q' は水素原子を表わし、 m が2のとき Q' は一分子中に2個のフェノール性水酸基を持ち、フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する2官能性フェノール化合物の残基 Q および/または、アリル基および/またはプロパルギル基で置換された Q を表わし、 Q' と結合した2つのポリフェニレンエーテル鎖は同じでも異なってもよい。]

【請求項2】難燃化樹脂組成物硬化体と基材とから成る硬化難燃化複合材料であって、該難燃化樹脂組成物硬化体が、(i)クロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル※

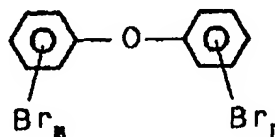
*おり、(a)と(b)との和100重量部を基準として
(a)成分が98~40重量部、(b)成分が2~60重量部、(c)成分が1~50重量部、(d)成分が0.1~50重量部であることを特徴とする難燃化複合材料。

$Q' + J' - H)_m$ (I)

(式中、 m は1または2の整数であり、 J' は一般式

(II)

※樹脂組成物とからなり、かつ(ii)次式で表わされる臭素系難燃剤



(式中、 m, n は1~5の整数であり、 $4 \leq m+n \leq 9$ である)、

およびアンチモン系難燃助剤を含有しており、かつ(ii)熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析で、①2-メチルフェノール、②2,6-ジメチルフェノール、③2,4-ジメチルフェノール、④2,4,6-トリメチルフェノール、および⑤トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートが熱分解生成物として生成し、かつこれら①~⑤のピーク面積比が次の不等式を満たし、

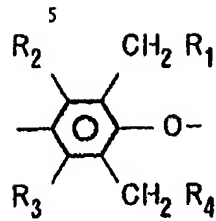
$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times$$

$$100 \leq 40$$

(ここで、(1)、(2)、(3)、(4)および(5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。]

かつ(iv)該硬化難燃化複合材料をクロロホルムにより23°Cで12時間処理することによって得られるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が該難

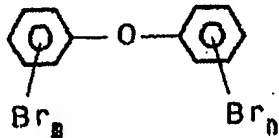
燃化樹脂組成物硬化体を基準として0.01重量%以上10重量%以下であり、かつ(v)該クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が次の一般式(II)で表わされる単位および、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートを含むことを特徴とする硬化難燃化複合材料。



(II)

(ここで、 R_1 , R_2 , R_3 および R_4 は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは水素以外であり、かつ $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なってもよい。)

【請求項3】難燃化樹脂組成物硬化体と基材とが複合された硬化難燃化複合材料と金属箔とから成る積層体であって、該難燃化樹脂組成物硬化体が、(i)クロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成り、かつ(ii)次式で表わされる臭素系難燃剤



20

*

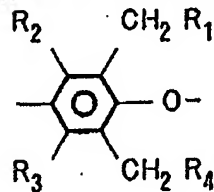
(5)

$$0.05 \leq \frac{\text{---}}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times$$

$$100 \leq 40$$

(ここで、(1), (2), (3), (4) および (5) はそれぞれ熱分解成分①, ②, ③, ④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。)

かつ(iv) 該積層体をクロロホルムにより23℃で12時間処理することによって得られるクロロホルム抽出性ポリ※



(II)

(ここで、 R_1 , R_2 , R_3 および R_4 は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは水素以外であり、かつ $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なってもよい。)

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、難燃化複合材料に関し、より詳しくは、硬化性でかつ難燃性のポリフェニレンエーテル樹脂組成物と

* (式中、 m, n は1~5の整数であり、 $4 \leq m+n \leq 9$ である)。

10 およびアンチモン系難燃助剤を含有しており、かつ (i) 熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析で、①2-メチルフェノール、②2,6-ジメチルフェノール、③2,4-ジメチルフェノール、④2,4,6-トリメチルフェノール、および⑤トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートが熱分解生成物として生成し、かつこれら①~⑤のピーク面積比が次の不等式を満たし、

30※ フェニレンエーテル樹脂組成物の量が該難燃化樹脂組成物硬化体を基準として0.01重量%以上10重量%以下であり、かつ(v) 該クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が次の一般式(II)で表わされる単位および、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートを含むことを特徴とする積層体。

基材とからなる複合材料に関する。

さらに本発明は、該難燃化複合材料を硬化して得られる硬化難燃化複合材料、並びに該硬化難燃化複合材料と金属箔とから成る積層体に関する。

【従来の技術】

近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への指向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、

寸法安定性、電気特性、難燃性が要求されつつある。例えばプリント配線基板としては、従来からフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を基材とした銅張り積層板が用いられてきた。これらは各種の性能をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘電特性が悪いという欠点を持っている。この問題を解決する新しい材料としてポリフェニレンエーテルが近年注目をあび銅張り積層板への応用が試みられている。

ポリフェニレンエーテルは機械的特性と電気的特性に優れたエンジニアリングプラスチックであり、耐熱性も比較的高い。しかしながらプリント基板材料として利用しようとした場合、極めて高いハンダ耐熱性が要求されるため、ポリフェニレンエーテル本来の耐熱性では決して十分とは言えない。即ち、ポリフェニレンエーテルは200℃以上の高温に曝されると変形を起し、機械的強度の著しい低下や、樹脂表面に回路用として形成された銅箔の剥離を引き起す。またポリフェニレンエーテルは、酸、アルカリ、熱水に対しては強い抵抗性を有するものの芳香族炭化水素化合物やハロゲン置換炭化水素化合物に対する抵抗性が極めて弱く、これらの溶媒に溶解する。

難燃性という観点から見てもポリフェニレンエーテルはプリント基板材料としての要求に耐えうるだけの十分な難燃性を持つとはいえない。

ポリフェニレンエーテルの耐熱性と耐薬品性を改善する方法の一つとして、ポリフェニレンエーテルの鎖中に架橋性の官能基を導入しさらに硬化させて硬化ポリフェニレンエーテルとして利用する方法が提案されているが、今のところ満足すべき解決法は得られていない。

Kurianらは、硬化性のポリフェニレンエーテルとして、2-アリル-8-メチルフェノールまたは2,6-ジアリルフェノールの重合体をJournal of Polymer Science誌、第49巻、267頁(1961)に開示している。しかしながら、これらの単独重合では低分子量体のみしか得られず、しかも得られたポリマーを空气中に放置すると、2、3週間で硬化して使用不能となる。

米国特許第3281393号および同3422062号には、2,6-ジメチルフェノールと2-アリル-8-メチルフェノールまたは2,6-ジアリルフェノールとの共重合体が開示されている。この共重合体は、分子量は高いものの溶融温度が硬化温度よりも高いため熱成形を行うことは不可能である。かかる成形性の改良方法として米国特許第3422062号においては多量の可塑剤の併用が試みられているが、これはポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性(低誘電率、低誘電正接)を損うだけでなく、耐熱性、

耐薬品性の低下にもつながる。またこの硬化体の引張り強度は、実施例7に示されるように28kg/cm²と極めて低い値であり、実用に耐えうるものとは言い難い。

一方米国特許第4634742号には、ビニル基置換ポリフェニレンエーテルが開示されている。これは、2,6-ジメチルフェノールの重合体を用いて該重合体のメチル基をビニル基に変換するか、またはフェニル基の3,5位にビニル基を導入する方法によって得られるものである。即ち、このようにして導入されたビニル基は屈曲性の炭素鎖やエーテル結合を介せず直接ポリフェニレンエーテルの芳香環に結合するため、硬化後は可撓性に不足し、極めて脆い材料となって実用に耐えない。又このポリマーは架橋反応性が低く、架橋に300℃以上の高温を必要とするという欠点を持っている。

以上のような問題点を解決するため、本発明者らは先にプロパルギル基あるいはアリル基で置換されたポリフェニレンエーテル、ならびに三重結合あるいは二重結合を含むポリフェニレンエーテルを発明し、これらが硬化可能であること、そして得られる硬化体は芳香族炭化水素溶媒やハロゲン置換炭化水素溶媒に不溶であり優れた誘電特性を持つことを見出した(特開昭64-69628号、同64-69629号、特開平1-113425号、同1-113426号を参照)。しかしながらこれらの硬化体は、(1)トリクロロエチレンで煮沸すると不溶ではあるものの膨れや反りが生じるため、プリント基板材料として使用するにはなお耐薬品性の改善が不十分である、(2)難燃性に劣るという問題点があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は以上の事情に鑑みて、ポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性を生かしつつ、優れた耐薬品性と難燃性の付与された新規な複合材料を提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは上述のような課題を解決し、積層材料として好適な材料を得るべく鋭意検討を重ねた結果、本発明に到った。本発明は次に述べる3つの発明より構成される。

すなわち本発明の第1は、硬化性難燃化樹脂組成物と基材から成る難燃化複合材料であって、該硬化性難燃化樹脂組成物が、(a)下記一般式(I)から実質的に構成される硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂であって、次式で定義されるアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率が0.1モル%以上100モル%以下である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂、

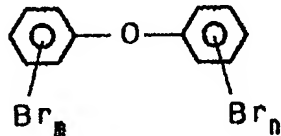
9
平均置換率＝

アリル基および／または
プロパルギル基の全モル数

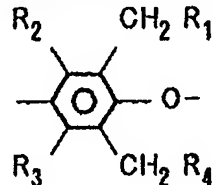
フェニル基の全モル数

× 100(%)

(b) トリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリ
アリルシアヌレート、(c) 次式で表わされる臭素系難
燃剤



(式中、 m, n は1～5の整数であり、 $4 \leq m+n \leq 9$ で *



(ここで、 R_1, R_2, R_3 および R_4 は各々独立に水素原子、
アリル基またはプロパルギル基であり、 $R_1 \sim R_4$ の少なく
とも1つは水素以外であり、かつ $R_1 \sim R_4$ は同一でも異な
っていてもよい。)

で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル鎖であ
り、 m が1のとき Q' は水素原子を表わし、 m が2のとき
30 Q' は一分子中に2個のフェノール性水酸基を持ち、
フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活
性な置換基を有する2官能性フェノール化合物の残基 Q
および／または、アリル基および／またはプロパルギル
基で置換された Q を表わし、 Q' と結合した2つのポリ
フェニレンエーテル鎖は同じでも異なってもよい。
い。]

本発明の第2は、難燃化樹脂組成物硬化体と基材とから
成る硬化難燃化複合材料であって、該難燃化樹脂組成物
硬化体が、(i)クロロホルム非抽出性ポリフェニレン
40 エーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエー

*ある)、

および(d) アンチモン系難燃助剤を含有しており、

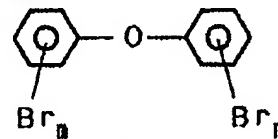
(a)と(b)の和100重量部を基準として(a)成分
が98～40重量部、(b)成分が2～60重量部、(c)成
分が1～50重量部、(d)成分が0.1～50重量部である
ことを特徴とする難燃化複合材料を提供する。

$Q' + J' - H$ 。 (1)

(式中、 m は1または2の整数であり、 J' は一般式

(II)

※テル樹脂組成物とから成り、かつ(ii)次式で表わされ
る臭素系難燃剤



(式中、 m, n は1～5の整数であり、 $4 \leq m+n \leq 9$ で
ある)、

および(b) アンチモン系難燃助剤を含有しており、か
つ(iii)熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析
で、①2-メチルフェノール、②2,6-ジメチルフェノ
ール、③2,4-ジメチルフェノール、④2,4,6-トリメチ
ルフェノール、および⑤トリアリルイソシアヌレートお
よび／またはトリアリルシアヌレートが熱分解生成物と
して生成し、かつこれら①～⑤のピーク面積比が次の不
等式を満たし、

(5)

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times$$

$$100 \leq 40$$

(ここで、(1)、(2)、(3)、(4)および
(5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に

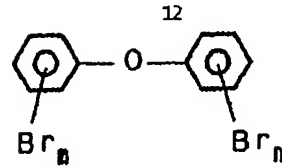
起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わ
す。)

11

かつ (iv) 該硬化難燃化複合材料をクロロホルムにより 23°C で 12 時間処理することによって得られるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が該難燃化樹脂組成物硬化体を基準として 0.01 重量% 以上 10 重量% 以下であり、かつ (v) 該クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が次の一般式 (II) で表わされる単位および、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートを含むことを特徴とする硬化難燃化複合材料を提供する。

最後に本発明の第 3 は、難燃化樹脂組成物硬化体と基材とが複合された硬化難燃化複合材料と金属箔とから成る積層体であって、該難燃化樹脂組成物硬化体が、(i) クロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成り、かつ (ii) 次式で表わされる臭素系難燃剤 *

*



(式中、 m, n は 1 ~ 5 の整数であり、 $4 \leq m + n \leq 9$ である)。

およびアンチモン系難燃助剤を含有しており、かつ (ii) 熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析で、① 2-メチルフェノール、② 2,6-ジメチルフェノール、③ 2,4-ジメチルフェノール、④ 2,4,6-トリメチルフェノール、および⑤ トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートが熱分解生成物として生成し、かつこれら①~⑤のピーク面積比が次の不等式を満たし、

(5)

$$0.05 \leq \frac{\text{---}}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times$$

$$100 \leq 40$$

(ここで、(1)、(2)、(3)、(4) および (5) はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④ および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。)

かつ (iv) 該積層体をクロロホルムにより 23°C で 12 時間処理することによって得られるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が難燃化樹脂組成物硬化体を基準として 0.01 重量% 以上 10 重量% 以下であり、かつ (v) 該クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が前記一般式 (II) で表わされる単位および、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはト*

※トリアリルシアヌレートを含むことを特徴とする積層体を提供する。

以上の 3 つの発明について以下に詳しく説明する。

本発明の第 1 である難燃化複合材料の (a) 成分として用いられる硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂とは、下記一般式 (I) から実質的に構成されるアリル基および/またはプロパルギル基で置換されたポリフェニレンエーテルであって、次式で定義されるアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率が 0.1 モル% 以上 100 モル% 以下のものを指す。

平均置換率 =

アリル基および/または
プロパルギル基の全モル数

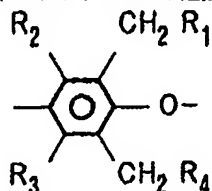
× 100 (%)

フェニル基の全モル数

 $Q' + J' - H)。$

(I) ★また J' は、一般式

一般式 (I) において、 m は 1 または 2 の整数を示す。★

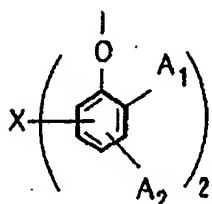
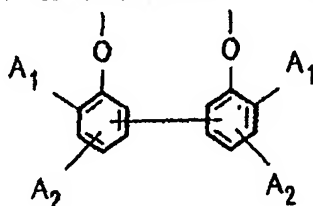


(II)

で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル鎖を示し、ここで $R_1 \sim R_4$ は各々独立に水素原子、アリル基、ま

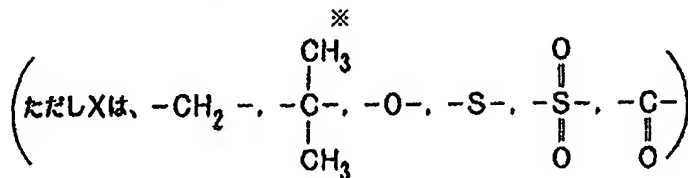
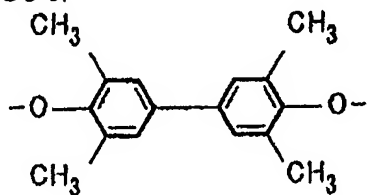
13

たはプロパルギル基であり、 $R_6 \sim R_6$ の少なくとも1つは水素以外であり、かつ $R_6 \sim R_6$ は同一であっても異なってもよい。 m が1のとき水素原子を表わし、 m が2のときは一分子中に2個のフェノール性水酸基を持ち、フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する2官能性フェノール化合物の残基Qおよび/または、アリル基および/またはプロパルギル基*



〔式中、 A_1 、 A_2 は同一または異なる炭素数1~4の直鎖状アルキル基を表わし、Xは脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、芳香族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表わし A_1 と直接結合した2つのフェニル基、 A_2 とXの結合位置はすべてフェノール性水酸基のオルト位およびパラ位を示す。〕

具体例として、



等が挙げられる。

一般式(1)の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の具体例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)をアリル基および/またはプロパルギル基で置換反応して得られる樹脂、または2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合から得られるコポリマーをアリル基および/またはプロパルギル基で置換反応して得られる樹脂、あるいは上記の2官

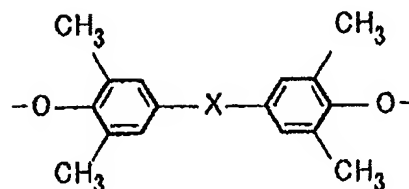
14

*で置換されたQを表わす。また m が2のとき、Q'と結合した2つのポリフェニレンエーテル鎖は同じでも異なってもよい。

Qで表わされる2官能性フェノール化合物の代表的な例としては、次の2種の一般式で表わされる化合物群が挙げられる。

(III - a)

(III - b)

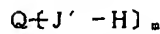


30

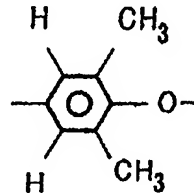
能性フェノール化合物Q(H),の共存下に2,6-ジメチルフェノールを重合して得られた2官能性ポリフェニレンエーテルをさらにアリル基および/またはプロパルギル基で置換反応して得られる樹脂等を挙げることができる。

一般式(1)の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂を製造する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば特開昭64-69628号、同64-69629号に開示された

方法を挙げることができる。すなわち、第1の方法として、一般式

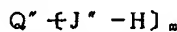


〔式中、mは1または2の整数であり、J'は次の一般式で表わされる単位から成るポリフェニレンエーテル鎖であり、

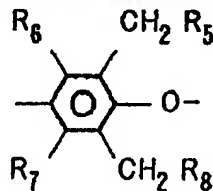


mが1のときQは水素原子を表わし、mが2のときQは前記一般式(III-a)、(III-b)の2官能性フェノール化合物の残基を表わす。〕

で表わされるポリフェニレンエーテルを有機金属でメタル化する工程および、アリルハライドおよび/またはプロパルギルハライドで置換反応する工程より成る方法を挙げることができる。また、第2の製造方法として、一般式



〔式中、mは1または2の整数であり、J''は一般式



(ここでR₅、R₆、R₇およびR₈は各々独立に水素原子またはアリル基であり、R₅~R₈の少なくとも1つはアリル基*

*)であり、かつR₅~R₈は同一でも異なってもよい。)で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル鎖であり、mが1のときQ''は水素原子を表わし、mが2のときQ''は前記一般式(III-a)、(III-b)の2官能性フェノール化合物の残基および/または、アリル基で置換されたQを表わす。〕

から実質的に構成されるアリル基置換ポリフェニレンエーテルのアリル基の二重結合にハロゲンを付加させる工程及び金属アミドで脱ハロゲン化水素させる工程よりなる方法を挙げることができる。

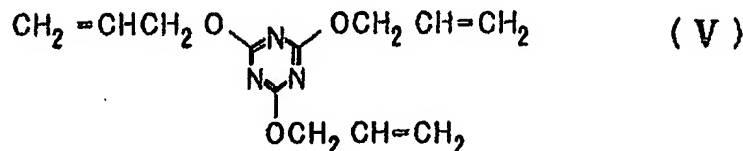
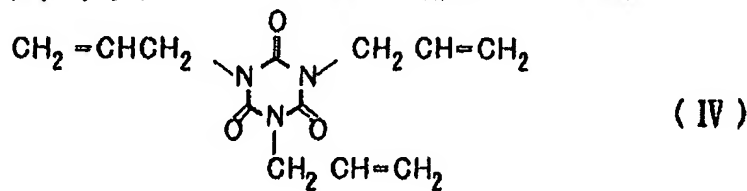
一般式(I)の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の分子量については特に制限されず、低分子量体から高分子量体まで使用できるが、特に30°C、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C が0.2~1.0の範囲にあるものが良好に使用できる。

本発明の樹脂組成物を得るにあたっては、一般式

(I)の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂のアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率は0.1モル%以上100モル%以下の範囲にあることが好ましく、より好適には0.5モル%以上50モル%以下の範囲である。

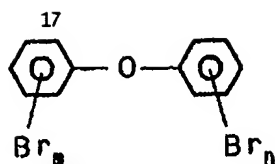
ここで言う平均置換率とは、フェニル基の全モル数に対するアリル基および/またはプロパルギル基の全モル数の比として定義され、最大で400モル%である。平均置換率が0.1モル%を下まわると後述するキャストリング法による成膜性が低下したり、硬化後の耐薬品性の改善が不十分となるので好ましくない。また100モル%を超えると硬化後のにおいて非常に脆くなるのでやはり好ましくない。

本発明の第1である難燃化複合材料の(b)成分として用いられるトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートとは、次の構造式で表される3官能性モノマーである。



本発明を実施する上においては、トリアリルイソシアヌレート(IV)およびトリアリルシアヌレート(V)はそれぞれ単独で用いられるだけでなく、両者を任意の割合で混合して使用することも可能である。

本発明の難燃化複合材料の(c)成分として用いられる臭素系難燃剤とは、次の構造式で表わされる臭素化ジフェニルエーテルである。



(VI)

(式中、 m, n は1～5の整数であり、 $4 \leq m+n \leq 9$ である)

上記の難燃剤の具体的な例としては、テトラブロモジフェニルエーテル、ヘキサブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル等があげられる。これらの臭化ジフェニルエーテルは(a)成分の硬化性ポリフェニレンエーテル中に共溶媒を用いて均一に混合できるので好ましい。

本発明の難燃化複合材料の(d)成分として用いられるアンチモン系難燃剤の具体的な例としては、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 $N_4Sb_2O_3 \cdot 1/4H_2O$ 等があげられ、このうち特に Sb_2O_3 が好適に用いられる。

また本発明の難燃化複合材料に用いられる基材としては、ロービングクロス、クロス、チョップドマット、サーフェシングマットなどの各種ガラス布；セラミック繊維布、アスベスト布、金属繊維布およびその他合成もしくは天然の無機繊維布；ポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、全芳香族ポリアミド繊維などの合成繊維から得られる繊維または不織布；綿布、麻布、フェルトなどの天然繊維布；カーボン繊維布；クラフト紙、コットン紙、紙-ガラス混織紙などの天然セルロース系布などが、それぞれ単独で、あるいは2種以上併せて用いられる。

上記の(a)～(d)の4つの成分のうち(a)成分と(b)成分の配合割合は、両者の和を基準として(a)成分が98～40重量%、より好ましくは95～60重量%の範囲であり、(b)成分が2～60重量%、より好ましくは5～40重量%の範囲である。

(b)成分が2重量%未満では耐薬品性の改善が不十分であり好ましくない。逆に60重量%を超えると誘電特性や難燃性が低下し、また硬化後において非常に脆い材料となるので好ましくない。さらには後述するように基材と複合化したりすると、表面のべたついた材料となるので好ましくない。

難燃剤である(c)成分の配合割合は、(a)成分と(b)成分の配合割合や、基材の量に応じて選ばれるが、(a)成分と(b)成分の和100重量部に対し1～50重量部、より好ましくは5～30重量部の範囲で用いられる。(c)成分が1重量部未満では難燃性が付与されず好ましくない。逆に50重量部を超えると誘電特性、耐薬品性、機械特性が低下するので好ましくない。

難燃剤である(d)成分の配合割合は、(c)成分の量に応じて選ばれるが、(a)成分と(b)成分の和100重量部に対し0.1～50重量部、より好ましくは1～30重量部の範囲で用いられる。(d)成分が0.1重量部未満

では難燃性が改善されず好ましくない。逆に50重量部を超えると誘電特性、耐薬品性、機械特性が低下するので好ましくない。

以上の各成分を配合し、基材と複合化する方法としては、特に限定するものではないが、好ましくは(a)～(d)成分を溶媒中に均一に溶解又は分散させ、基材に含浸させた後乾燥する方法がとられる。含浸は通常浸漬(ディッピング)または塗布によって行なわれる。含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの際組成や濃度の異なる複数の溶液を用いて含浸を繰り返し、最終的に希望とする樹脂組成および樹脂量に調整することも可能である。

好ましい溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレン等のハロゲン置換炭化水素やベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等のうちから選んだ単独又は混合溶媒があげられる。

本発明の難燃化複合材料における基材と樹脂成分の配合比は特に限定されるものではないが、基材5～90重量%、より好ましくは10～80重量%、さらに好ましくは20～70重量%に対し、樹脂成分を95～10重量%、より好ましくは90～20重量%、さらに好ましくは80～30重量%とするのがよい。基材が5重量%より少なくなると複合材料の硬化後の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が90重量%より多くなると複合材料の誘電特性や難燃性が劣り好ましくない。

本発明の難燃化複合材料を硬化させる方法は任意であり、熱、光、電子等による方法を採用することができる。またその際の温度を低くしたり架橋反応を促進する目的で触媒としてラジカル開始剤を含有させて使用してもよい。開始剤の好ましい量は、(a)成分と、(b)成分の和100重量部に対して0.1～10重量部の範囲であり、より好ましくは、0.1～5重量部の範囲である。開始剤が0.1重量%未満では硬化が十分行なわれず、耐薬品性が不十分となるので好ましくない。逆に10重量%を超えると、開始剤が残存して誘電特性を低下させたり脆き材料となるため好ましくない。ラジカル開始剤の代表的な例を挙げると、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサノ-3、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルキシルパーオキサイド、 α, α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサノ、ジキシルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキシイソフタレート、tert-ブチルパー

オキシベンゾエート、2,2-ビス(1-ブチルパーオキシ)ブタン、2,2-ビス(1-ブチルパーオキシ)オクタン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ(トリメチルシリル)パーオキサイド、トリメチルシリルトリフェニルシリルパーオキサイド等の過酸化物があるがこれらに限定されない。また過酸化物ではないが、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンもラジカル開始剤として利用できる。

加熱により硬化を行う場合その温度は、開始剤の有無やその種類によっても異なるが、温度は100~350℃、より好ましくは150~300℃の範囲で選ばれる。また時間は1分~5時間程度、好ましくは1分~3時間である。この硬化反応の程度は示差走査熱量計や赤外吸収(以下IRと略称する)スペクトル法により追跡することが可能である。

本発明の難燃化複合材料は、その用途に応じて所望の性能を付与する目的で本来の性質を損わない範囲の量の充填材や添加剤を配合して用いることができる。充填材は繊維状であっても粉末状であってもよく、ガラス繊維、アラミド繊維、カーボン繊維、ボロン繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、タルク、雲母、ガラスビーズ、ガラス中空球などを挙げることができる。また添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤などを配合することができる。

以上述べてきた本発明の第1である難燃化複合材料の特徴をまとめると、まず第1にキャスト法による成膜性に優れている点にある。通常のポリフェニレンエーテルでは溶媒成膜性がほとんど認められないのに対し、本発明においては平滑で表面にべたつきのない複合材料が得られ、取り扱いが容易である。第2の特徴は貯蔵安定性に優れる点であり、ゲル化することなく長期間保存*

*可能である。第3の特徴は、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートの可塑性効果によりガラス転移温度が低く流動性に優れるため、熱成形が行いやすい点にある。そして第4の特徴は優れた難燃性である。

次に本発明の第2である硬化難燃化複合材料について説明する。この硬化難燃化複合材料は、本発明の第1として述べた難燃化複合材料を加熱等の方法により硬化することによって得られるものであり、(a)硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂、(b)トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート、(c)臭素系難燃剤、および(d)アンチモン系難燃助剤を含有する硬化性難燃化樹脂組成物の硬化体と基材とから構成されたものである。

該硬化難燃化複合材料の樹脂成分がポリフェニレンエーテルおよび、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートから成る組成物を硬化させたものであるということについては、例えばIRスペクトル法、固体の高分解能核磁気共鳴(以下NMRと略称する)スペクトル法(いわゆるCP-MAS)、熱分解ガスクロマトグラフィー等の分析手法により実証することができる。特に熱分解ガスクロマトグラフィーは非常に有効な解析手段であり、ポリフェニレンエーテルを用いた類似の硬化体との区別も容易に行える。

すなわち、本発明の硬化難燃化複合材料を不活性ガス雰囲気下、590℃で4秒間熱分解すると、①2-メチルフェノール、②2,6-ジメチルフェノール、③2,4-ジメチルフェノール、④2,4,6-トリメチルフェノール、および⑤トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートの5種類ないしは6種類の特徴的な熱分解生成物が生成し、これらの生成量の間には、

(5)

$$0.05 \leq \frac{\quad}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times$$

$$100 \leq 40$$

という関係が常に成立する。ここで、(1)~(5)はそれぞれ熱分解成分①~⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラム上のピーク面積を表わす。上記の熱分解生成物のうち①~④はポリフェニレンエーテルに起因する生成物であり、その生成機構については例えば、Journal of Applied Polymer Science誌、第22巻、2891頁(1978)に詳細に報告されている。

本発明の第1として説明した難燃化複合材料中のトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートの占める割合が大きくなるトリアリルシアヌレートの占める割合が大きくなると、それに対応して①~④

の生成量に対する⑤の生成量が増大する。先の不等式で計算される値が0.05未満の場合には、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート⑤の量が不足し、耐薬品性の改善が不十分となって好ましくない。逆に不等式の値が40を超えると、誘電特性や難燃性が低下したり脆い材料となるので好ましくない。

この熱分解ガスクロマトグラフィーに用いられる熱分解の方法は、本発明の実施する上で特に限定されるものではなく、加熱フィラメント法、加熱炉法、高周波誘導加熱法、レーザー加熱法等あらゆる方法が利用できる。特に高周波誘導加熱法(キューリーポイントバイロライザ

一)は非常に迅速な加熱が可能であり、かる得られる温度が正確で再現性があるため本分析に最適である。熱分解条件は、特に限定するものではないが、例えば不活性ガス雰囲気下、590°Cで4秒間加熱すれば本分析を行うにあたっては十分である。不活性ガスとしてはヘリウムまたは窒素がガスクロマトグラフのキャリアガスと共通で利用できる。熱分解させる際の試料の形状としては、再現性を良くする目的で微粉末化することが好ましい。

ガスクロマトグラフの分離カラムとしては、上述の5つないし6つの熱分解生成物が完全に分解できればよく、特に限定されるものではないが、メチルシリコン系の非極性カラムないしはこれと同程度の非極性を有するカラムが最も良好に使用できる。カラムの形状としては充填カラムであってもキャピラリーカラムであっても良く、特に後者は分離能が優れており良好に使用できる。またカラム温度についても特に限定する趣旨はないが、室温付近から毎分10°Cないし20°Cずつ昇温するのが分析時間が短縮できて有効である。 *

クロロホルム抽出率＝

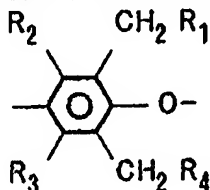
クロロホルム 浸漬後
浸漬前の重さ ー 重さ

× 100(%)

クロロホルム浸漬前の重さ

クロロホルム抽出率の好ましい値の範囲は0.01重量%以上10重量%以下であり、より好ましくは0.01重量%以上5重量%以下である。0.01重量%未満の場合は、硬化体が脆くなり好ましくない。逆に10重量%を越えるときは耐薬品性が不十分でありやはり好ましくない。クロロホルムに浸漬させる該硬化難燃化複合材料の形状としては、クロロホルムの除去しやすさを考慮してフィルム状または粉末状が最も好ましい。

クロロホルム抽出率の測定は、クロロホルムの代りに重※



(II)

〔ここで、R₁、R₂、R₃およびR₄は各々独立に水素原子、アリル基またはブロパルギル基であり、R₁〜R₄の少なくとも1つは水素以外であり、かつR₁〜R₄は同一でも異なってもよい。〕

本発明におけるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、本発明の第1で述べた難燃化複合材料の樹脂成分のうち硬化過程において硬化反応に十分寄与できなかった成分が抽出されたものである。しかし該

*本分析でガスクロマトグラフの検出器として利用できるのは、熱伝導度型検出器(TCD)と水素炎イオン化型検出器(FID)であり、質量分析装置(MS)と接続して熱分解GCMSとして利用することも可能である。また定性を目的としてフーリエ変換型IR(FT-IR)を検出器代りに用いることもできる。

本発明の硬化難燃化複合材料の樹脂成分の構造を解析する手法として熱分解ガスクロマトグラフィーと並んで有効な方法は、クロロホルム抽出物の解析である。本発明の硬化難燃化複合材料における樹脂成分は、クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成っており、このうちクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量をクロロホルム抽出率より決定できる。ここで言うクロロホルム抽出率とは、該硬化難燃化複合材料をクロロホルム中に23°Cで12時間浸漬して得られる値であり、クロロホルム浸漬前の樹脂成分の重さを基準として次式に従って計算される。

※クロロホルムを用いて行うこともできるが、この場合抽出物の重クロロホルム溶液のNMRスペクトルを測定することにより、クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の成分およびその構造を知ることが可能である。本発明にかかわるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物中には、次の一般式(II)で表わされる単位および、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートが含まれる。

クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の組成は、必ずしももとの難燃化複合材料の樹脂成分の組成と一致するわけではなく、一般式(II)で表わされるポリフェニレンエーテルとトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートの比率は問わない。また一般式(II)で表わされるポリフェニレンエーテルの平均置換率についても、本発明の第1に示した(a)成分の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の平均

置換率に一致するわけではない。さらに、(a)成分中のQ'で表わされる水素または2官能性フェノール化合物の残基については、抽出物中に確認できてもよく確認できなくとも構わない。これらのクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の構造確認の手段としては、前述の通りNMRスペクトル法が有効であるが、その中でも特に¹H-NMRが有効である。またIRスペクトル法も利用できる。

本発明において難燃性成分として用いられているデカブロモジフェニルエーテルとアンチモン系難燃助剤は、例えばX線を用いる種々の分析方法(蛍光X線法やX線光電子スペクトル法など)、発光分析法等の方法により定性および定量分析を行うことができる。また該複合材料を熱や酸等で分解した後、滴定やイオンクロマトグラフ等の手法を用いて分析することも可能である。

本発明の第1として述べた難燃化複合材料により本発明の硬化難燃化複合材料を製造する方法は特に限定されない。例えば該難燃化複合材料を複数枚重ね合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化を行い、所望の厚みの硬化難燃化複合材料を得ることができる。積層に際して、本発明の第1で述べた(a)~(d)成分よりなる樹脂組成物をフィルム状に賦形したものを上述の難燃化複合材料と組み合わせて用いてもよい。また一度接着硬化させた硬化難燃化複合材料と難燃化複合材料および/または上記の樹脂組成物のフィルムを組み合わせて新たな層構成の硬化難燃化複合材料を得ることも可能である。

積層成形と硬化は、通常熱プレス等を用い同時に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。すなわち、あらかじめ積層成形して得た未硬化あるいは半硬化の複合材料を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。成形および硬化は、温度100~350℃、圧力0.1~1000kg/cm²、時間1分~5時間の範囲、より好ましくは、温度150~300℃、圧力1~500kg/cm²、時間1分~3時間の範囲で行えばよい。

本発明の硬化難燃化複合材料における基材と樹脂成分の配合比は特に限定されるものではないが、基材5~90重量%、より好ましくは10~80重量%、さらに好ましくは20~70重量%に対し、樹脂成分を95~10重量%、より好ましくは90~20重量%、さらに好ましくは80~30重量%とするのがよい。基材が5重量%より少なくなると硬化難燃化複合材料の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が90重量%より多くなると硬化難燃化複合材料の誘電特性や難燃性が劣り好ましくない。

以上述べてきた本発明の第2である硬化難燃化複合材料の特徴をまとめると、まず第1はその優れた難燃性である。一般に樹脂と基材が複合化された系では、樹脂単独の場合と比較すると、難燃性が著しく低下する。しかしながら本発明においては、難燃剤と難燃助剤の組み合わせを最適化することにより、他の物性を全く低下させる

ことなく優れた難燃性を付与することに成功した。

本発明の第2の特徴は、その優れた耐薬品性である。トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートを含まないポリフェニレンエーテルのみの硬化難燃化複合材料が、トリクロロエチレン中での煮沸により著しく膨潤し、外観の変化がはなはだしいのに対し、本発明の複合材料は同じ処理を施しても膨潤は小さく、外観の変化も認められなかった。

本発明の第3の特徴は、ポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性(低誘電率、低誘電正接)が損なわれてないことである。

また第4の特徴として、ハンダ耐熱性、機械強度、および寸法安定性(X-Y並びにZ方向)に優れていることが挙げられる。ハンダ耐熱試験においては、260℃のハンダ浴の上で、120秒間加熱を続けても何ら外観の変化は認められなかった。

さらに本発明における硬化反応は、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂中のアリル基やプロパルギル基および、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート中のアリル基材の付加反応によって起こるため、ポリアミド樹脂の様に縮合反応に起因する水、ガス等の副生物が生成せず、均一でボイドのないフィルム、シート、成形品が得られるという特徴も有する。これらの特徴はいずれも、この硬化複合材料がプリント基板材料、特に多層板の材料として有利に使用できることを示している。

最後に本発明の第3である積層体について説明する。この積層体は、本発明の第2として上で説明した硬化難燃化複合材料と金属箔とから成る積層体である。本発明に用いられる金属箔としては、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、5~200μm、より好ましくは5~100μmの範囲である。

本発明の積層体を得る方法は、特に限定されるものではないが、例えば本発明第1の難燃化複合材料と金属箔を目的に応じた層構成で複数枚重ね合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化を行うことによって得ることができる。この際金属箔は、表層に張りつけることもできるし、中間層として用いることもできる。

また本発明の第1で述べた(a)~(d)成分よりなる樹脂組成物をフィルム状に賦形したものを上述の難燃化複合材料と組合わせて用いてもよい。さらには、一度接着硬化させた積層体どうし、あるいは積層体と金属箔を上記の樹脂組成物のフィルムや難燃化複合材料を介して積層し、新たな層構成の積層体を得ることも可能である。金属箔の接着には接着剤を用いることもできる。接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

積層成形と硬化は、通常熱プレス等を用い同時に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。すなわち、

あらかじめ積層成形して得た未硬化あるいは半硬化の積層体を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。成形および硬化は、温度100～350℃、圧力0.1～1000kg/cm²、時間1分～5時間の範囲、より好ましくは、温度150～300℃、圧力1～500kg/cm²、時間1分～3時間の範囲で行えばよい。

本発明の積層体における基材と樹脂成分の配合比は特に限定されるものではないが、基材5～90重量%、より好ましくは10～80重量%、さらに好ましくは20～70重量%に対し、樹脂成分を95～10重量%、より好ましくは90～20重量%、さらに好ましくは80～30重量%とするのがよい。基材が5%より少なくなると積層体の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が90重量%より多くなると積層体の誘電特性や難燃性が劣り好ましくない。

本発明の積層体は、本発明の第2として述べた硬化難燃化複合材料と金属箔とから成る積層体であるので、その特徴および分析方法は本発明の第2の項で述べた通りである。

以上述べてきた本発明の第3である積層体の特徴としては、本発明の第2で述べた硬化難燃化複合材料の特徴がそのまま当てはまる。

すなわち、その特徴の第1は優れた難燃性と耐薬品性であり、第2は優れた誘電特性であり、第3は均一でボイドのない成形品が得られる点であり、第4にハンダ耐熱性、機械強度、寸法安定性が挙げられる。これらに加えて、本発明の積層体は金属箔との接着性にも優れていた。

以上の特徴はいずれも、この積層体がプリント基板材料、特に多層板の材料として有利に使用できることを示している。

【実施例】

以下、本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではない。

実施例1～6

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C が0.56であるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)（以下PPE-1と略称する。）350gをテトラヒドロフラン（以下THFと略称する。）7.0lに溶解させ、n-ブチルリチウム（1.5モル/l、ヘキサン溶液）390mlを加えて窒素雰囲気下、40℃で1時間反応させた。続いてアリルブロマイド30mlを加え、40℃のままさらに30分間攪拌した。最後に水2.8lとメタノール2.8lの混合溶液を加え、ポリマーを析出させた。濾過とメタノール

洗浄を5回繰り返した後、80℃で14時間真空乾燥させ、白色粉末状のアリル基置換PPE-1を得た。

¹H-NMRにより求めたアリル基の平均置換率は13%であった。また30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C は0.59であった。

難燃化複合材料

表1に示した如くアリル基置換ポリフェニレンエーテルと基材との複合化を行った。実施例1を代表例にとってその複合化の方法を説明する。

- 10 上記のアリル基置換PPE-1 200g、トリアリルイソシアヌレート（以下TAICと略称する）10.5g、開始剤として2,5-ジメチル-2,5-ジ（ α -ブチルパーオキシ）ヘキシン-3（日本油脂（株））製パーヘキシン25B）6.3g、テトラプロモジフェニルエーテル（第一工業製薬（株）製ピロガードSR 900）21.1g、三酸化アンチモン（日本精鉱（株）製PATOX-M）4.2gをトリクロロエチレン1.0lに溶解分散させた。この溶液に目付48g/m²のガラスクロスを浸漬して含浸を行い、23℃で12時間風乾し、さらに80℃で8時間真空乾燥させた。得られた硬化性複合材料のガラスクロスの重量分率は35%であった。この難燃化複合材料は表面の平滑性に優れ、べたつきの

- 20 ないものであった。また室温で3ヶ月間放置してもゲル化は起こらず、長期保存性にも優れていた。
実施例2～6についても難燃剤の種類と量を変えて実施例1と同様に調製して難燃化複合材料を得た。いずれも成膜性と貯蔵安定性に優れたものであった。使用された難燃剤はヘキサプロモジフェニルエーテル（三井東圧化学（株）製ブラネロンHB-60P）およびオクタプロモジフェニルエーテル（エチルコーポレーション製Saytex11）であった。

硬化難燃化複合材料および積層体

上記の方法で得た難燃化複合材料を所定数重ね合わせ、その両面に35 μ mの銅箔を置いてプレス成形機により室温から200℃まで100kg/cm²の圧力で加熱圧縮し、200℃で30分保持後、冷却して厚さ約1.6mmの積層体を得た。ただし実施例4では銅箔を用いず硬化条件を240℃×30分とした。得られた積層体および硬化難燃化複合材料の物性を表2にまとめた。各物性の測定は次に述べる方法により行った。

- 40 1.クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物量

銅箔を除去した積層体、または複合材料の一部をヤスリで削って微粉末化し、クロロホルム中に23℃で12時間浸漬して、その前後の重さから次式に従って求めた。

クロロホルム抽出性ポリフェニ
レンエーテル樹脂組成物量＝

$$\frac{\text{クロロホルム浸漬前の重さ} - \text{浸漬後の重さ}}{\left(1 - \frac{\text{基材の重量\%}}{100}\right) \times \text{浸漬前の重さ}} \times 100(\%)$$

2.フェノール類とTAICまたはTACの熱分解生成比
積層体又は複合材料の微粉末を熱分解ガスクロマトグラ
フィーで分析することにより求めた。熱分解ガスクロマ
トグラフィーの測定条件は次の通りである。

(熱分解装置)

日本分析工業 キュリーポイントパイロライザー JHP
-3S

オープン温度 300℃

熱分解条件 590℃, 4秒

(ガスクロマトグラフ)

ヒューレットパッカード 5890A

*カラム J & W社 DB-1

0.25mm I.D. × 30m

カラム温度 50℃より10℃/分で昇温

キャリアーガス He

検出器 FID

ガスクロマトグラフのピークの同定は、市販の試薬を標
準として用い、保持時間、質量スペクトルおよびFT-IR
スペクトルを比較することにより行った。

フェノール類とTAICまたはTACの熱分解生成比は次式に

20 従って計算した。

*

フェノール類とTAICまたはTACの熱分解

生成比＝

$$\frac{\{5\}}{\{1\} + \{2\} + \{3\} + \{4\}} \times 100$$

(式中、〔1〕は2-メチルフェノールの、〔2〕は2,
6-ジメチルフェノールの、〔3〕は2,4-ジメチルフェ
ノールの、〔4〕は2,4,6-トリメチルフェノールの
〔5〕はTAIC又はTACのそれぞれピーク面積を表わす)

3.難燃性

長さ127mm幅12.7mmの試験片を切り出し、UL 94の試験法※

重量増加＝

$$\frac{\text{煮沸後の重さ} - \text{煮沸前の重さ}}{\text{煮沸前の重さ}} \times 100(\%)$$

煮沸前の重さ

5.誘電率、誘電正接

1MHzで測定を行った。

6.ハンダ耐熱性

銅箔を除去した積層体、または硬化難燃化複合材料を25
mm角に切り出し、260℃のハンダ浴中に120秒間浮かべ、
外觀の変化を目視により観察した。

7.銅箔引き剥し強さ

積層体から幅25mm、長さ100mmの試験片を切り出し、銅

※に準じて行った。

4.耐トリクロロエチレン性

銅箔を除去した積層体、または硬化難燃化複合材料を25
mm角に切り出し、トリクロロエチレン中で5分間煮沸
し、取り出してから5分後の重量増加を次式から求め
た。また外觀の変化を目視により観察した。

箔面に幅10mmの平行な切り込みを入れた後、面に対して
直角になる方向に50mm/分の速さで連続的に銅箔を引き
剥し、その時の応力を引張り試験機にて測定し、その応
力の最低値を示した。

いずれの実施例についても良好な難燃性、耐トリクロロ
エチレン性、誘電特性、ハンダ耐熱性、銅箔接着強度を
示した。

50 一方、硬化後の樹脂成分の構造を確認するため、以下の

ような解析を行った。

まず微粉末化した硬化体のFT-IR (拡散反射法) を測定し、いずれの実施例についてもポリフェニレンエーテル*

* 骨格の存在を確認した。その主要なピークの帰属は次の通りであった。

$\nu_s, \nu_{as}, \text{CH}_3, \text{CH}_2$ ($3027 \sim 2862 \text{ cm}^{-1}$)

$\nu_s \text{ C}=\text{C}$ (1603 cm^{-1})

$\delta_{as} \text{CH}_3$ } (1470 cm^{-1})

$\nu_s \text{ C}=\text{C}$

$\delta_s \text{CH}_3$ (1381 cm^{-1})

$\nu_{as} \text{O}-\text{C}$ (1190 cm^{-1})

同時に 1700 cm^{-1} に TAIC に起因するカルボニル基の吸収が確認された。

次に硬化物の微粉末を重クロロホルム (CDCl_3) 中に 23°C で 12 時間浸漬し、クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を抽出した。この重クロロホルム溶

※ いずれの実施例についてもポリフェニレンエーテル鎖と 2 種類のアリル基が確認された。このうち一方のアリル基は、樹脂組成物の原料として用いた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂のアリル基と化学シフトが一致した。もう一方のアリル基は TAIC または TAC のアリル基であった。主要なピークの帰属は次の通りである。

1.9 ~ 2.2 ppm (PPE のメチル基)

*

4.5 ppm (TAIC の $-\text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$)

*

4.9 ppm (TAC の $-\text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$)

*

4.8 ~ 5.0 ppm (PPE の $-\text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$)

5.2 ~ 5.5 ppm (TAIC および TAC の

*

$-\text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$)

5.6 ~ 6.0 ppm (TAIC および PPE の

*

$-\text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$)

*

6.0 ~ 6.2 ppm (TAC の $-\text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$)

6.3 ~ 6.6 ppm (PPE のフェニル基)

実施例7,8

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

PPE-1とn-ブチルリチウムの量比を変えて実施例1~6と同じ操作を繰返し、 $\eta_{sp}/C=0.58$ 、アリル基の平均置換率は5%のポリマーと、 $\eta_{sp}/C=0.50$ 、アリル基の平均置換率は30%のポリマーを得た。

難燃化複合材料

上記のポリマーを用い、表-1の組成で実施例1~6と同様に含浸を行った。実施例7では目付48g/m²の石英クロス、実施例8では目付205g/m²のガラスクロスをそれぞれ用いた。どちらも成膜性と貯蔵安定性は良好であった。

積層体

上で得た難燃化複合材料を実施例1~6と同様にプレス成形し硬化させた。35 μ mの銅箔を両表層に用い、圧力100kg/cm²で200℃にて1時間加熱圧縮した。実施例1~6で述べた方法にしたがって物性を測定し、表-2にまとめた通りいずれも良好な値を得た。

次に硬化後の樹脂成分の構造を確認するために実施例1~6と同様にFT-IR（拡散反射法）および重クロロホルム抽出物の¹H-NMRを測定した。どちらもFT-IRの測定からはポリフェニレンエーテルの骨格が確認できた。一方¹H-NMRの測定からはもとの硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と同じ構造およびTAICが確認された。

実施例9~10

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

実施例9ではPPE-1に実施例1~6と同じ方法でアリル基を11%導入した。このアリル基置換PPE-1 220gをクロロホルム5.0lに溶解させ、臭素12mlを加えて室温で30分間攪拌した。反応混合物をメタノール10lに注いでポリマーを析出させ、濾過、メタノール洗浄を3回繰返し、80℃で14時間真空乾燥させた。得られた白色粉末状の生成物全量をTHF8.0lに溶解させ、-15℃に冷却した。ここへ窒素雰囲気下にリチウムジイソプロピルアミドのTHF溶液（1.2モル/l）400mlを加え、20分間攪拌した。最後にこの反応混合物をメタノール10lに投じてポリマーを析出させ、濾過、メタノール洗浄を4回繰返し、80℃で14時間真空乾燥させた。得られたポリマーの¹H-NMRを測定したところ、もとのアリル基はすべてプロパルギル基に変換されており、その置換率は11%であった。30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数は0.63であった。

実施例10では2,2-ビス（3,5-ジメチル-4-ヒドロキ

シフェニル）プロパンの共存下に2,6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た二官能性ポリフェニレンエーテル（30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 $\eta_{sp}/C=0.40$ のもの）350gをTHF7.0lに溶解させ、n-ブチルリチウム（1.5モル/l、ヘキサン溶液）580mlを加えて窒素雰囲気下、40℃で1時間反応させた。続いてプロパルギルプロマイド103gを加え、40℃のままさらに20分攪拌した。最後に水2.8lとメタノール2.8lの混合溶液を加え、ポリマーを析出させた。濾過とメタノール洗浄を4回繰返し、80℃で14時間真空乾燥させ、白色粉末状のポリマーを得た。¹H-NMRによりもとのプロパルギル基の置換率は6%で、30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C は0.43であった。

難燃化複合材料

実施例9では目付48g/m²のガラスクロス、実施例10では目付48g/m²の石英クロスをそれぞれ用い、表-1に示した組成で実施例1~6と同様に含浸を行った。いずれも成膜性と貯蔵安定性は良好であった。

硬化難燃化複合材料および積層体

上で得た難燃化複合材料を実施例1~6と同じ方法でプレス成形し硬化させた。圧力100kg/cm²、240℃で30分間加熱圧縮した。実施例9では35 μ mの銅箔を両表層に用い、実施例10では銅箔を用いずに行った。実施例1~6で述べた方法にしたがって物性を測定し、表-2にまとめた通りいずれも良好な値を得た。

また硬化物の構造を確認するために実施例1~6と同様にFT-IR（拡散反射法）および重クロロホルム抽出物の¹H-NMRを測定した。いずれの実施例においてもFT-IRの測定からはポリフェニレンエーテルの骨格が確認できた。一方¹H-NMRの測定からはもとの硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と同じ構造およびTAICまたはTACが確認された。

比較例1~3

表-1に示したように比較例1及び3では難燃剤、難燃助剤を用いずに同様の測定を繰返した。比較例2では、難燃剤のみを用い、難燃助剤は用いなかった。いずれも難燃性は著しく劣っていた。

以上の実施例1~10で得た硬化難燃化複合材料または積層体のうち、実施例4,6,10の3種類について、引張り強度、曲げ強度、および線膨張係数（X-Y方向とZ方向）を測定した。結果を表3にまとめた。いずれも十分な強度を有し寸法安定性に優れたものであった。

表 - 1 難 燃 化 複 合 材 料

	硬化性PPE樹脂			樹脂組成(重量%)					基材		成膜性 ^{b)}	長期保存性 ^{c)}
	置換基	置換率(%)	η_{sp}/c	硬化性PPE	TAIC TAC	開始剤 ^{a)}	臭素化ジフェニルエーテル (臭素数)	難燃助剤 (Sb_2O_3)	種類	重量%		
実施例1	アリル	13	0.59	95	5 (TAIC)	3	テトラプロモジフェニルエーテル(4) 10	2	ガラスクロス	35	○	○
実施例2	アリル	13	0.59	85	15 (TAIC)	3	テトラプロモジフェニルエーテル(4) 5	1	ガラスクロス	50	○	○
実施例3	アリル	13	0.59	85	15 (TAIC)	3	テトラプロモジフェニルエーテル(4) 10	3	ガラスクロス	50	○	○
実施例4	アリル	13	0.59	85	15 (TAIC)	3	テトラプロモジフェニルエーテル(4) 15	3	ガラスクロス	40	○	○
実施例5	アリル	13	0.59	85	15 (TAIC)	3	ヘキサプロモジフェニルエーテル(6) 10	2	ガラスクロス	35	○	○
実施例6	アリル	13	0.59	85	15 (TAIC)	3	オクタプロモジフェニルエーテル(8) 10	2	ガラスクロス	50	○	○
実施例7	アリル	5	0.58	70	30 (TAC)	3	オクタプロモジフェニルエーテル(8) 15	5	石英クロス	35	○	○
実施例8	アリル	30	0.50	90	10 (TAIC)	3	ヘキサプロモジフェニルエーテル(6) 16	5	ガラスクロス	70	○	○
実施例9	プロパルギル	11	0.63	80	20 (TAIC)	3	テトラプロモジフェニルエーテル(4) 10	2	ガラスクロス	20	○	○
実施例10	プロパルギル	6	0.43	60	40 (TAC)	3	オクタプロモジフェニルエーテル(8) 20	6	石英クロス	35	○	○
比較例1	アリル	13	0.59	85	15 (TAIC)	3	0	0	ガラスクロス	50	○	○
比較例2	アリル	13	0.59	85	15 (TAIC)	3	テトラプロモジフェニルエーテル(4) 10	0	ガラスクロス	50	○	○
比較例3	プロパルギル	11	0.63	90	10 (TAIC)	3	0	0	ガラスクロス	50	○	○

a): 2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシシン-3

b): ○…表面が平滑でべたつきのないフィルムが得られた

c): ○…室温、3か月放置してもゲル化は認められなかった

表 - 2 硬化難燃化複合材料および積層体

	硬化条件		銅箔	クロロホルム抽出性PPE樹脂組成物量(%)	フェノール類とTAIC/TACの熱分解生成比	難燃性(UL94)	耐トリクロロエチレン性		ハンダ耐熱性 ^{a)} (260°C, 120秒)	誘電率(1MHz)	誘電正接(1MHz)	銅箔引き剥き強さ(kg/cm)
	温度(°C)	時間(分)					重量増加(%)	外観 ^{a)}				
実施例1	200	30	有	4.0	2.3	V-0	5.4	○	○	2.8	2.0×10^{-3}	1.5
実施例2	200	30	有	3.0	3.6	V-1	2.9	○	○	3.0	2.0×10^{-3}	1.8
実施例3	200	30	有	3.2	3.8	V-0	3.4	○	○	3.0	2.0×10^{-3}	1.7
実施例4	200	30	有	3.1	4.2	V-0	4.2	○	○	2.9	2.0×10^{-3}	1.7
実施例5	200	30	有	2.9	4.0	V-0	3.7	○	○	2.8	2.0×10^{-3}	1.8
実施例6	200	30	有	2.9	3.7	V-0	3.9	○	○	3.0	4.0×10^{-3}	1.7
実施例7	240	30	無	2.4	11.8	V-0	1.8	○	○	2.7	3.0×10^{-3}	—
実施例8	200	60	有	3.7	3.4	V-0	4.3	○	○	3.6	4.0×10^{-3}	1.6

	硬化条件		銅箔	クロロホルム抽出性PPG樹脂組成物量 (%)	フェノール類とTAIC/TACの熱分解生成比	難燃性 (UL94)	耐トリクロロエチレン性		ハンダ耐熱性 ^{a)} (260℃, 120秒)	誘電率 (1MHz)	誘電正接 (1MHz)	銅箔引き剥し強さ (kg/cm)
	温度 (℃)	時間 (分)					重量増加 (%)	外観 ^{a)}				
実施例 9	240	30	無	3.0	4.1	V-1	3.5	○	○	2.7	1.5×10^{-3}	—
実施例10	200	60	有	3.8	17.5	V-0	3.1	○	○	2.7	3.0×10^{-3}	1.5
比較例 1	200	30	有	3.1	3.5	HB	3.3	○	○	2.8	2.0×10^{-3}	1.7
比較例 2	200	30	有	3.2	2.8	HB	3.4	○	○	2.8	2.0×10^{-3}	1.6
比較例 3	200	30	有	3.2	3.3	HB	3.9	○	○	2.8	2.0×10^{-3}	1.6

a) ○：外観に変化はなかった

表-3 硬化難燃化複合材料および積層体の機械特性

	引張り強度 (kg/cm ²)	曲げ強度 (kg/cm ²)	線膨張係数(-30~30℃)		線膨張係数(30~200℃)	
			X-Y方向(cm/cm℃)	Z方向(cm/cm℃)	X-Y方向(cm/cm℃)	Z方向(cm/cm℃)
実施例 4	1400	4200	15×10^{-6}	80×10^{-6}	15×10^{-6}	90×10^{-6}
実施例 6	1800	4500	15×10^{-6}	75×10^{-6}	15×10^{-6}	80×10^{-6}
実施例10	1500	4300	15×10^{-6}	80×10^{-6}	15×10^{-6}	90×10^{-6}

〔発明の効果〕

本発明の第1である難燃化複合材料の特長をまとめると、まず第1にキャスト法による成膜性に優れている点である。例えばポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)などの通常広く用いられているポリフェニレンエーテルでは、溶媒成膜性がほとんど無いために、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートと混合しても表面の平滑な複合材料を得ることはできない。これに対し本発明に用いられるアリル基および/またはプロパルギル基で置換されたポリフェニレンエーテルでは、それ自体の成膜性が極めて優れているために表面性に優れた複合材料を得ることができた。しかも表面のべたつきが無く取り扱い性にも優れていた。次に第2の特長は貯蔵安定性に優れる点であり、ゲル化することなく室温にて3ヶ月間保存可能であった。第3の特長は、ガラス転移温度が低く流動性に優れるため、熱成形が行いやすい点にある。これはトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートが可塑剤としての効果を発揮するためである。本発明の第2である硬化難燃化複合材料の特長をまとめると、まず第1はその優れた難燃性である。一般に樹脂と基材が複合化された系では、樹脂単独の場合と比較すると、難燃性が著しく低下する。しかしながら本発明においては、難燃剤と難燃助剤の組み合わせを最適化することにより、他の物性を全く低下させることなく優れた難燃性を付与することに成功した。第2の特長は、その優れた耐薬品性である。トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートを含まないポリフェニレン

エーテルのみの硬化難燃化複合材料が、トリクロロエチレン中での煮沸により著しく膨潤し、外観の変化がはなはだしいのに対し、本発明の複合材料は同じ処理を施しても膨潤は小さく、外観の変化も認められなかった。第3の特長は、ポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性(低誘電率、低誘電正接)が損なわれていないことである。

また第4の特長として、ハンダ耐熱性、機械強度、および寸法安定性(X-Y並びにZ方向)に優れていることが挙げられる。ハンダ耐熱試験においては、260℃のハンダ浴の上で120秒間加熱を続けても何ら外観の変化は認められなかった。

さらに本発明における硬化反応は、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂中のアリル基やプロパルギル基および、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート中のアリル基の付加反応によって起こるため、ポリイミド樹脂の様に縮合反応に起因する水、ガス等の副生物が生成せず、均一でボイドのないフィルム、シート、成形品が得られるという特徴も有する。

最後に本発明の第3である積層体の特長としては、上記本発明第2の硬化難燃化複合材料の特長がそのままあてはまる。すなわち、その特長の第1は優れた難燃性と耐薬品性であり、第2は優れた誘電特性であり、第3は均一でボイドのない成形品が得られるという点であり、第4にハンダ耐熱性、機械強度、寸法安定性が挙げられる。これらに加えて、本発明の積層体は金属箔との接着性にも優れていた。

以上述べてきた本発明の特長はいずれも、本発明が低誘

電率プリント基板材料として有利に使用できることを示している。特に、成膜性、成形性、Z方向の寸法安定性に優れるので、フレキシブル基板、射出成形による三元プリント基板、片面または両面銅張積層板、多層基板*

*用プリブレグ等の材料として有利に使用できる。これら以外の用途としては、半導体封止材料、衛星放送用アンテナ基材、VLSI用絶縁膜、電子レンジ用材料、耐熱性接着剤等が挙げられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.³

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 K 5/3477